

B6

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-501796

(P2003-501796A)

(43)公表日 平成15年1月14日(2003.1.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B 5 H 0 2 6
8/12		8/12	
8/24		8/24	E

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

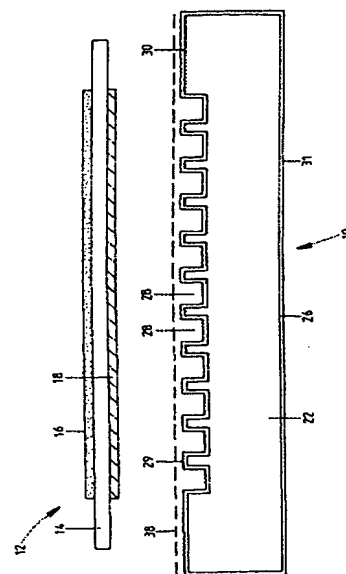
(21)出願番号 特願2001-502186(P2001-502186)  
 (86)(22)出願日 平成12年6月2日(2000.6.2)  
 (85)翻訳文提出日 平成13年12月4日(2001.12.4)  
 (86)国際出願番号 PCT/AU00/00631  
 (87)国際公開番号 WO00/076015  
 (87)国際公開日 平成12年12月14日(2000.12.14)  
 (31)優先権主張番号 P Q 0788  
 (32)優先日 平成11年6月4日(1999.6.4)  
 (33)優先権主張国 オーストラリア (AU)

(71)出願人 セラミック・フューエル・セルズ・リミテッド  
 オーストラリア3174ビクトリア州ノーブル・パーク、ブラウンズ・ロード170番  
 (72)発明者 ドナルド・ジャフリー  
 オーストラリア3767ビクトリア州マウント・ダンデノン、ポニービュー・ロード2番  
 (74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)  
 Fターム(参考) 5H026 AA06 EE02 EE08 EE12 HH03 HH05

(54)【発明の名称】 燃料電池用ガスセパレータ

(57)【要約】

燃料電池用ガスセパレータ部材10は、カソード面30の上にA1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の耐酸化性材料層29を有する銅又は銅系合金の層22を含んでいる。銅層あるいは銅系合金層のアノード面26の上には、保護層31も設けることができる。銅系合金には、耐酸化層を自動的に形成するアルミニウム青銅を用いることができる。また、銅あるいは銅系合金の層22を耐熱性鋼の箔29、31で包むこともできる。他の可能性についても記載されている。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質層、アノード層及びカソード層を有する燃料電池に用いるガスセパレータ部材であって、

該ガスセパレータ部材はアノード面とカソード面とを有し、該カソード面の上には耐酸化材料層を有する銅又は銅系合金の層を有する燃料電池用ガスセパレータ部材。

【請求項 2】 上記の銅又は銅系合金の層は、約 0.1 ～ 約 4 mm の膜厚を有する請求項 1 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 3】 上記銅層は、約 0.1 mm ～ 約 1 mm、好ましくは約 0.25 mm ～ 約 1 mm、さらに好ましくは約 0.4 mm ～ 約 0.7 mm の膜厚を有する請求項 2 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 4】 上記銅系合金層は、最大で 50 重量%、好ましくは約 20 重量%の銅合金を含み、該銅合金は Al、Ni、Zn、Sn、Fe、Be、Ag、Au、Mn、Si、P 及び Pb から成る群から選択された 1 以上の元素を含む請求項 1 又は 2 に記載のガスセパレータ部材。

【請求項 5】 上記耐酸化材料層は、約 50 ～ 約 1000 ミクロン、好ましくは上限が 200 ミクロン、さらに好ましくは上限が 100 ミクロンの膜厚を有する請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載のガスセパレータ部材。

【請求項 6】 上記耐酸化材料層は、銅又は銅系合金の層に取付けられた箔、銅又は銅系合金の層の上のコーティング層、そして表面に銅又は銅系合金の層がコーティングされた基材から成る群から選択されたものから成る請求項 1 から 5 のいずれか一つに記載のガスセパレータ部材。

【請求項 7】 上記耐酸化材料層は、箔又は基材のいずれかであって、かつ耐熱性鋼から成る請求項 6 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 8】 上記耐熱性鋼は、カソード面の上にアルミナとともにコーティングされて成る請求項 7 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 9】 上記耐熱性鋼は、少なくとも 4 重量%のアルミニウムを含有し、かつ、少なくとも燃料電池の運転温度でアルミナの表面層を形成する請求項 7 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 10】 上記の銅又は銅系合金の層は、カソード面の上に多層形成されて成り、耐酸化材料層も同時に形成されて成る請求項 6 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 11】 上記の耐酸化材料は、銅又は銅系合金の層の上にアルミナコーティング膜として形成された  $Al_2O_3$  から成る請求項 6 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 12】 上記の耐酸化材料は、銅又は銅系合金の層の上にアルミニウムコーティング層として形成され続いて酸化された  $Al_2O_3$  から成る請求項 6 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 13】 上記アルミニウムコーティング層は、酸化される前に、その少なくとも一部がカソード面の銅又は銅系合金の層の表面部分に拡散して成る請求項 12 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 14】 アノード面の銅又は銅系合金の層の上に保護層を有する請求項 1 から 13 のいずれか一つに記載のガスセパレータ部材。

【請求項 15】 上記保護層は耐熱性鋼から成り、該耐熱性鋼は、必要に応じてアノード面の上にアルミナとともにコーティングされて成り、あるいは、少なくとも燃料電池の運転温度においてアルミナの表面層を形成するように少なくとも 4 重量%のアルミニウムを含んで成る請求項 14 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 16】 上記の耐熱性鋼から成る保護層は箔の形状を有する請求項 15 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 17】 上記保護層は、アルミナコーティング層として銅又は銅系合金の層の上にコーティングされた  $Al_2O_3$  から成る請求項 14 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 18】 上記保護層は、銅又は銅系合金の層の上にアルミニウムコーティング層として形成され続いて酸化された  $Al_2O_3$  から成る請求項 14 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 19】 上記アルミニウムコーティング層は、その少なくとも一部

が、酸化される前に、アノード面の銅又は銅系合金の層の表面部分に拡散して成

る請求項 18 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 20】 上記保護層は多層から成り、該多層は、

銅又は銅系合金の層の上に形成されて成り、W と、Ta と、Nb と、そして上記金属の 1 種以上から成る合金であって銅又は銅系合金の層中に溶解しない合金と、から成る群から選択された材料から形成されて成る金属障壁層と、

該金属障壁層の上に形成された Ag から成る中間層と、

該中間層の上に形成され、Ni と、Ag 以外の貴金属と、そして Ag 以外の貴金属と Ni の内の 1 種以上から成る合金と、から成る群から選択された材料から成る障壁層とを有する請求項 14 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 21】 固体電解質層、アノード層及びカソード層から成る燃料電池に用いられるガスセパレータ部材であって、アルミニウム青銅から成る燃料電池用ガスセパレータ部材。

【請求項 22】 上記アルミニウム青銅は、少なくとも 5 重量%の Al を含む請求項 2.1 記載のガスセパレータ部材。

【請求項 23】 上記ガスセパレータ部材は、約 1 ～約 4 mm、好ましくは～約 2 mm の膜厚を有する請求項 21 又は 22 に記載のガスセパレータ部材。

【請求項 24】 カソード面の上に、そして必要によりアノード面の上にアルミナ表面層を形成するために、少なくとも 650℃ に加熱されて成る請求項 21 から 23 のいずれか一つに記載のガスセパレータ部材。

【請求項 25】 少なくとも 2 つの平板型固体電解質型燃料電池から成る平板型燃料電池スタックであって、

各燃料電池は、固体電解質層と、該固体電解質層の一方の面に形成されたアノード層と、該固体電解質層の他方の面に形成されたカソード層と、少なくとも 2 つの燃料電池の間に配置された各ガスセパレータ部材と、から成り、

請求項 1 から 24 のいずれか一つに記載されたガスセパレータ部材を用いる平板型燃料電池スタック。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****(技術分野)**

本発明は、固体電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは、隣接する燃料電池間に配置するガスセパレータに関する。

**【0002】****(背景技術)**

平板型燃料電池アセンブリにおけるガスセパレータの目的は、1個の燃料電池のカソード側に供給される酸素含有ガスを隣接する燃料電池のアノード側に供給される燃料ガスから隔離するとともに、燃料電池から発生する熱を燃料電池から放熱することにある。ガスセパレータは、燃料電池で発生した電気を燃料電池から伝導することもできるが、この機能は各燃料電池とガスセパレータの間の独立した部材が代わりに行うことができる。

**【0003】**

燃料電池用ガスセパレータに使用される導電性の高度なセラミックスがいくつか開発されている。しかしながら、これらのセラミックスは、非常に脆い、熱伝導率が低い、そして高コストであるという問題を有している。特別の金属合金もいくつか開発されている。しかしながら、燃料電池の運転中に、燃料電池アセンブリの種々の材料及びそれら材料間の界面が劣化あるいは変化するという問題、特に導電性に関する問題を回避することは困難であった。なぜなら、燃料電池の効率的な運転に必要な高温においては、異種の材料が化学的に反応し易くなるという問題があるからである。例えば、多くの金属性のガスセパレータは、他の特性のみならず耐酸化性を付与するためクロムを多く含有している。

**【0004】**

微量以上のクロムが存在すると、固体電解質型燃料電池の一般的な運転条件下において、クロムは酸素あるいは酸素及び水分と結合して高揮発性の酸化物あるいはオキシ水酸化物を生成することが知られている。揮発性ガスはカソードー電解質の界面に引き寄せられ、そこで、燃料電池の効率に有害な化合物を形成する。このクロムの反応を抑制あるいは実質的に禁止することができなければ、燃料

電池の性能は時間とともに低下し、最終的に使用不能となる。

#### 【0005】

これら金属合金のいくつか及びこの問題を低減するための提案が、われわれの特許出願WO96/28855号公報に開示されている。それには、酸化物表面層を有するクロム含有ガスセパレータが記載されている。その酸化物表面層は、クロムと反応して基板と酸化物表面層との間にスピネル層を形成し、クロム内で結合する。しかしながら、現在、燃料電池アセンブリーに実際に用いるには、これらの特別の合金は高価であり、別の低コストの材料が望ましい。

#### 【0006】

関係する雰囲気下において、高温でも安定ないくつかの特別のステンレス鋼が開発されている。しかし、通常それらは所望の耐酸化性を確保するためにかなりの量のクロムを含有しており、さらに、これら鋼から成るガスセパレータからクロムベースのガスが飛散するのを防止するために特別のコーティングや処理が必要である。耐熱性鋼のガスセパレータについての別のアプローチが、我々の特許出願WO99/25890号公報に記載されている。しかしながら、また、これら耐熱性鋼は特別の材料であり、大量に製造されなければコストは高いままである。さらに、耐熱性鋼の熱伝導率及び導電率は、他の多くの金属や合金と比べて低いという問題がある。例えば、WO96/28855号公報に記載のシーメンズ・スープランセ合金の40～50W/m・Kに対し、耐熱性鋼は22～24W/m・Kである。この差を補うためには、鋼のガスセパレータの厚さを大きくする必要があるが、そうすると燃料電池スタックの重量とコストが増大する。

#### 【0007】

我々は、驚くべきことに、銅系合金から成るガスセパレータが、アノードを損傷させることなく固体電解質型燃料電池アセンブリーに好適に使用可能であることを見出したものである。本発明は、第1の態様において、固体電解質層、アノード層及びカソード層を有する燃料電池に用いるガスセパレータ部材であって、アノード面とカソード面とを有し、そのカソード面の上には耐酸化材料層を有する銅又は銅系合金の層を有する燃料電池用ガスセパレータ部材を提供する。

#### 【0008】

銅は、代表的な耐熱性鋼と比べ、約14倍の大きな熱伝導率を有しており、そのため、銅の量が少なくても所望の熱伝導速度を得ることができる。例えば、所望の熱伝導速度を得るのに、耐熱性鋼を用いると4mmの厚さが必要な場合でも、銅層を有する本発明のガスセパレータであれば約0.3mmの厚さで良い。そのため、特別の耐熱性鋼に対し銅のコストを大きく下げることができるので、固体電解質型燃料電池スタックのコスト及び重量を低減することができる。

#### 【0009】

銅層の膜厚は、好ましくは0.25～1mm、より好ましくは0.4～0.7mmである。膜厚が0.3mm以下であると、通常の固体電解質型燃料電池の出力密度において所望の熱伝導率を得るのに必要な十分な嵩を得ることができない。しかし、出力密度が低い場合には、銅層の膜厚を小さくしても良く、例えば、0.1mm以下とすることができる。純粋な銅を用いる場合には、膜厚を0.7mmより大きくする必要はない。しかし、銅は他の元素を最大50重量%、好ましくは20重量%含むように合金化することができる。その場合、所望の熱伝導率を得るために、1mmより大きい膜厚、例えば、上限4mmの膜厚が必要となる。合金化可能な元素には、Al、Ni、Zn、Sn、Fe、Be、Ag、Au、Mn、Si、P、そしてPbを単独、あるいはそれら元素の2以上の組合せを用いることができる。

#### 【0010】

銅層の銅をアルミニウムと合金化する主要な利点は、高温で酸素含有ガスに曝された場合、例えば燃料電池用のガスセパレータに使用した場合、自動的にカソード面に耐酸化性材料層が形成されることにある。そこで、本発明の第2の態様においては、固体電解質層、アノード層及びカソード層から成る燃料電池に用いられるガスセパレータ部材であって、アルミニウム青銅から成る燃料電池用ガスセパレータ部材が提供される。

#### 【0011】

アルミニウム青銅は、少なくとも4重量%、より一般的には少なくとも5重量%のAlを含む。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成る耐酸化層を形成するアルミニウム青銅の能力、すなわち、ガスセパレータ部材の耐酸化性は、Alの含有量が4重量%より



5重量%の方がはるかに大きい。しかし、アルミニウムの含有量をそれ以上増やしてもあまり効果はない。アルミニウム青銅は14重量%あるいはそれ以上のAlを含むように製造されているが、一般的にAlは10重量%以上で良い。公知の方法により、加工助剤、FeやSn等の他の添加剤、そしてアルミニウム青銅中の他の元素を包含させることができる。

#### 【0012】

アルミニウム青銅を空気雰囲気あるいは他の酸素含有ガス雰囲気中で、少なくとも650℃、好ましくは少なくとも750℃で加熱して前処理し、ガスセパレータのカソード面の上に $Al_2O_3$ 層を形成することができる。しかし、好ましくは、上述のように、耐酸化層をガスセパレータ部材を用いて形成することができる。

#### 【0013】

アルミニウム青銅は、純銅に比べてかなり熱伝導性が低い。そのため、ガスセパレータ部材として使用する場合には0.7mmより厚くする必要があり、通常の出力度で所望の熱伝導を得るには好ましくは上限2mmの膜厚が必要である。

#### 【0014】

また、ガスセパレータのカソード面の上の耐酸化性材料層又はその層の前駆体を、銅又は銅系合金の層にコーティングすることができる。あるいは、その逆も可能である。耐酸化性材料層の第1の役割は、燃料電池のカソード面側の酸素含有ガスが銅又は銅系合金の層に到達するのを防止することにある、厚い膜厚は不要であり、例えば、層のタイプにより、50～1000ミクロン、好ましくは上限200ミクロン、より好ましくは上限100ミクロンの膜厚を用いることができる。耐酸化性材料層にはいかなる形状のものも使用することができる。例えば、銅又は銅系合金のカソード面の上に重ねた箔や、この場合酸素含有ガスの到達を防止するために例えばその箔で包む又はその箔を取付ける、あるいはコーティング層や、あるいは銅又は銅系合金の層をコーティングした基材を用いることもできる。銅又は銅系合金は、耐酸化性材料の基材層の上にスパッタリングあるいは

は他の適切なコーティング技術を用いてコーティングすることができる。箔ある

(

(

いは基材の好ましい材料は耐熱性鋼である。耐熱性鋼自身がアルミナと一緒にカソード面にコーティングされても良く、あるいは、ガスセパレータとして使用する場合にクロム含有ガスの飛散及びカソードの劣化を防止する、自己アルミ化 (self-aluminising) 耐熱性鋼でも良い。自己アルミ化耐熱性鋼は、少なくとも4重量%のAlを含み、高温で酸化雰囲気中に曝されるアルミナ表面層を形成する。

#### 【0015】

銅又は銅系合金の層が耐酸化性材料のコーティング層を有する場合、耐酸化性材料あるいはその前駆体を蒸着により又は公知のあらゆる方法によりコーティングすることができる。耐酸化材料層自身を所望の特性を有する多層とすることもできる。好ましいコーティング材料には、Al、 $Al_2O_3$ 、そして $ZrO_2$ が含まれる。

#### 【0016】

一実施の形態において、耐酸化性材料のコーティング膜は、銅又は銅系合金の層にアルミナコーティングを行ってあるいは引き続き酸化を行うアルミニウムコーティングを行って形成された $Al_2O_3$ を含んでいる。アルミニウムは、燃焼メタライジング、低速又は高速の酸素-燃料プロセス、電気アークプロセス、プラズマフレイムプロセス等の適切な金属噴霧法、他の蒸着法、あるいは電気メッキ法あるいは予熱浸漬法を用いて銅あるいは合金の表面に適用される。アルミニウムコーティング層は次いで酸化されてアルミナ層となる。しかし、ここで、アルミニウムをまず、銅あるいは銅系合金の層と反応させてその表面に拡散させることが好ましい。その条件は、高温で、好ましくはアルミニウムの融点以上の高温において、不活性ガス、還元雰囲気あるいは酸化雰囲気などの制御された雰囲気下である。銅あるいは銅系合金の層の表面に連続したAl層が存在しなくなるまでアルミニウムを拡散させることが好ましい。しかし、露出する表面には少なくとも5重量%のAlが存在することが必要であり、その表面のAlは次に酸化されて連続したアルミナ層を形成する。

#### 【0017】

少なくとも750℃である固体電解質型燃料電池の作動温度において、銅はか

なりの蒸気圧を有しているので、燃料電池のアノード層の活性表面を汚染する可

能性がある。燃料ガスが水素の場合、このことは大きな問題ではなく、銅は燃料電池のアノード層に対して露出したままでも良い。しかし、通常アノード層はニッケル材料から成っており、燃料ガス中のメタンを水素に改質するための触媒としてアノードにはニッケルを用いることが提案されている。したがって、燃料ガスがメタンを含み、そしてアノード層がニッケルを含む場合、銅又は銅系合金の層から成るアノード面の上にも保護層を設ける必要がある。しかし、銅系合金層に上述のアルミニウム青銅を用いる場合にはその保護層は不要である。なぜなら、アルミナ層が銅の蒸気の飛散を防止するからである。

#### 【0018】

アノード面の上の保護層には、上述の耐熱性鋼やアルミナを用いることができる。そして、例えば、銅又は銅系合金の層を耐熱性鋼の箔で完全に包むことにより、銅又は合金の優れた熱伝導性のみを利用することができる。また、アノード面の上の耐熱性鋼の保護層は、上述のように  $50 \sim 100 \mu\text{m}$  の膜厚を有することが好ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護層の膜厚は  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  が好ましいが、上述のように大きな膜厚を用いることもできる。

#### 【0019】

また、アノード面の上の保護層を多層で構成することもできる。一実施の形態において、W、Ta、そしてNbのいずれか一つ、又はこれら金属の1種以上から成り銅に溶解しない合金から成る金属障壁層が銅又は銅系合金の層の上に形成され、次いで、Agから成る中間層と、Ni、Ag以外の貴金属又はこれら金属の合金から成る外側の障壁層とが形成される。金属障壁層は、銅の蒸気が飛散してNi含有アノードを劣化させるのを防止する。しかし、W、Ta、そしてNbは、固体電解質型燃料電池のかなり高い運転温度では燃料電池の燃料側の酸素分圧が非常に低い場合であっても酸化物に酸化される、及び/又は炭化水素あるいは $\text{CO}_2$ と反応して炭化物を生成する。そのため、これらを防止するためにAg層が形成される。金属障壁層と外側の障壁層の金属あるいは金属群は、Agとは反応しない。しかし、互いに反応するので、それを防止するためAgが設けられている。Agは、メタンから好ましくないエタンへの改質を触媒する。したがってAgを外側の障壁層に用いることは好ましくない。外側の障壁層はこれを防止

する。Cr系のガスセパレータの上の類似の保護層については、我々の特許出願WO97/35349号公報に記載されており、その内容は米国特許出願09/155061号公報に基づくすべての米国特許の参照によりその内容が本願に盛り込まれている。

#### 【0020】

多層から成る保護層の各層の膜厚は、2～3  $\mu\text{m}$ が好ましい。しかし、1～30  $\mu\text{m}$ でも適用可能である。30  $\mu\text{m}$ より大きいと、多層から成る保護層の1層あるいはそれ以上の層が使用時において、金属の熱膨張率の差により分離し易くなる。

#### 【0021】

さらに、本発明によれば、固体電解質層と、その電解質層の一方の面に形成されたアノード層と、その電解質層の他方の面に形成されたカソード層とを有する少なくとも2つ以上の燃料電池と、少なくとも2つの燃料電池の間に配置されたガスセパレータとを備え、ガスセパレータに上述の第1及び第2の態様において記載されたものを用いる燃料電池スタックが提供される。

#### 【0022】

本発明のガスセパレータは、対向面の上に形成されたガス溝を有する。しかし、例えば我々の特許出願WO98/57384号公報に記載された、メッシュ、あるいはガスセパレータの各面と隣接する電極との間に形成された構造体によりガスフロー経路を構成することが好ましい。その出願には、他の主題の中に、耐熱性鋼あるいは内部にマニホールドされている材料から形成されたガスセパレータプレート（ここではインターコネクタプレートと呼ばれている）が記載されている。そのガスセパレータは本発明に適用するに際し、変更可能であり、ガスセパレータ部の厚さの一部を銅又は銅系合金に置き換えることができる。ガスセパレータ部の残りの厚さの部分は、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の表面層を有する耐熱性鋼等の適当な材料で形成することにより耐酸化層として作用させることができる。また、耐酸化層を、対向面であり、かつ銅あるいは銅系合金の層の露出面の上に形成することにより、残りの厚さ部分をガスセパレータのアノード面として作用させることができる。この場合、ガスセパレータの残りの厚さ部分、そして

マニホールド部分を適当な材料で形成することができる。銅又は銅系合金の層を、鑄造するあるいはガスセパレータ部の残りの厚さ部分に係合させることができる。

#### 【0023】

また、本発明のガスセパレータ部材は、WO98/57384号公報に開示された内部にマニホールドされたガスセパレータプレートを貫通する開口部に挿入することができる。WO98/57384号公報及びそれに対応する米国出願09/445735号公報は、参照により本願にその内容が盛り込まれている。

#### 【0024】

ガスセパレータは、燃料電池からの集電経路であって、高導電性の銅により付与された経路を提供することができる。しかし、ガスセパレータと各電極との間に配置された独立の導電部材を用いることが好ましい。特に、耐酸化性材料及び/又はすべての保護層をアルミナ等の絶縁性材料で形成する場合にはそれが好ましい。

#### 【0025】

本発明に係る燃料電池用ガスセパレータプレート及びそのプレートを備えた燃料電池アセンブリの種々の実施形態について、以下の図面を参照して説明する。

#### 【0026】

図1の拡大図で示された燃料電池アセンブリは、本発明に係るガスセパレータを用いた代表的な構造を示している。図から全体の構造は明らかであり、詳細については説明しない。アセンブリは平板型燃料電池12から成り、さらに、その平板型燃料電池12は、一方の面に積層一体化されたアノード層16と対向する他方の面に積層一体化されたカソード層18とを有する固体電解質の中央層14から成っている。電解質層は公知のスクリーン印刷法により形成することができる。燃料電池は一对のガスセパレータ20と22により挟持され、使用時には、それぞれ、アノード16とアノード18とに対向して接触する。

#### 【0027】

図1中のガスセパレータ20と22は、底面26を横切って延びる燃料ガス溝24のアレイ及び上面30を横切って延びる酸化剤ガスのフロー溝28のアレイ

と同一である。図中、溝 24 と 28 は互いに直交して延びているが、並行でも良く、そして各ガスフローの方向はマニホールドの配置に応じて同じあるいは反対にすることができる。両面にガスフロー溝を設けることにより、ガスセパレータプレート 20 と 22 とを用いて燃料電池スタックを構成することができる。すなわち、1 個の燃料電池 12 をガスセパレータプレート 20 の上に積層し、別の同じ燃料電池 12 をガスセパレータプレート 22 の下に積層する。さらに、別の同じガスセパレータプレートを別の燃料電池の反対面に接して配置し、これを繰り返して所望の数の燃料電池から成る燃料電池スタックを作製する。スタックの端部のガスセパレータプレートには、スタックの上面のガスセパレータプレートのガス溝 24 とスタックの底面のガスセパレータプレートのガス溝 28 について図示した通り、ガス溝のレイが 1 種あればよい。したがって、1 個の燃料電池 12 から成る燃料電池アセンブリでは、ガスセパレータプレートには燃料電池と接する面のみにガス溝を設ければよい。これら端部のガスセパレータプレートは通常エンドプレートと呼ばれる。

#### 【0028】

ガスセパレータプレート 20 と 22 の片面あるいは両面に設けられたガス溝は、ガスセパレータプレートと各電極との間を分離する、例えばメッシュ等の独立したガスフロー用構造体で置き換えることができる。その配置の例は、我々の特許出願 WO 98/57384 号公報に記載されている。

#### 【0029】

使用時には、ガス燃料及び酸化剤流は隔離しておく必要があり、そのために適当なマニホールド（図示せず）を設ける必要がある。図示の直交フロー配置においては、例えばセラミックス製の、円筒状あるいは他の形状の不活性なスリーブ（図示せず）により上記の燃料ガスフロー及び酸化剤ガスフローの隔離が好適に達成されている。すなわち、スリーブは燃料電池スタックの周囲に延在しており、その軸はガスフロー溝 24 と 28 に対して垂直であり、そして燃料電池 12 の角部 32 とガスセパレータプレートの角部 34 とがスリーブの環状内表面に接して密封されている。燃料電池アセンブリは、外部負荷に燃料電池あるいは燃料電池スタックを接続するために、上部及び底部のエンドプレートの上に端子を設け



ることにより完成する。

### 【0030】

既に述べたように、図1の燃料電池アセンブリ10は公知であり、説明した実施の形態において、燃料電池12は、イオン導電体として $Y_2O_3$ ドープの $ZrO_2$ の固体電解質を含み、一方、電極16と18は少なくとも一次電子伝導体であり、アノード16は $Ni/ZrO_2$ サーメットを含み、カソード18はストロンチウムをドープしたマンガン酸ランタン (LSM) を含む。

### 【0031】

変形例として、燃料電池12を、例えば、前述の特許出願WO98/57384号公報に記載されているような、アノード層が一次負荷保持層である燃料電池で置換えることもできる。その出願に記載されている他の特徴、例えば、燃料電池のアノード側への圧縮負荷を低減する提案等は、使用のため本発明に適用することが可能である。

### 【0032】

ガスセパレータプレート20と22は、アルミニウム青銅、あるいは銅又は他の適切な銅合金を用いて形成することができる。いずれの場合でも、燃料ガスがメタンを含む場合、使用時にはプレート20と22は、少なくとも銅プレートの場合、アノード面のみならずカソード面にも $Al_2O_3$ を有している。

### 【0033】

図2を参照すると、ガスセパレータプレート22は銅金属で形成され、その膜厚は約0.5mmである。カソード面30とアノード面26のそれぞれの上には、膜厚約50 $\mu m$ の自己アルミ化鋼箔（耐熱性鋼）の層29と31とがそれぞれ設けられている。箔層29と31は全プレート22を箔で包むように設けられており、面30と26に対して垂直な端面において重なった状態で結合している。使用時の酸化雰囲気において、アルミナ層は箔の外側表面を形成し、箔とプレート22とを電氣的に絶縁する。箔を使用する代わりに、プレートのカソード面に、電気絶縁性であり膜厚が約100 $\mu m$ であるアルミナの高密度層をコーティングすることもできる。箔を用いる場合と同様に、アルミナ層は、酸素含有ガス溝

28 全体を含む、ガスセパレータプレート 22 のカソード面 30 を横切るように

延在している。同様に、膜厚約 $2\mu\text{m}$ のアルミナ層を、ガス溝24全体を含むプレート22のアノード面26の上に設けることもできる。

#### 【0034】

燃料電池12のカソード面から集電するため、厚さ約 $100\mu\text{m}$ のエキスパンドメタル銀メッシュ36がカソード面30の上に延在し、カソード層18とガスセパレータプレート22との間に挟持されている。メッシュ36により溝28からの酸素含有ガスはカソード層18に接触することができる。メッシュは組立てられた燃料電池アセンブリの圧縮負荷の下で変形可能な十分に薄い厚さを有しており、カソード層18及びガスセパレータプレートのカソード面30における小さな表面の凹凸に適応することができる。これにより、カソード層18との電氣的接続を向上させることができる。

#### 【0035】

銀メッシュ36は、メッシュに対向する端部で、外部回路につながる白金の集電ワイヤ38と電氣的に接続している。

#### 【0036】

アノード面26の上には、ニッケルメッシュ（図示せず）が、ガスセパレータプレート22と隣接する燃料電池のアノード層16との間に配置されている。ニッケルメッシュは、外部電気回路と電氣的に接続している。

#### 【0037】

図3を参照すると、ガスセパレータプレート122は、図2のガスセパレータプレート22と同じ構造を有しているが、アルミニウム青銅で形成されている。使用時には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層は少なくともプレート122のカソード面の上に生成する。カソード面の上の導電層136は、銀メッキされた高温ステンレス鋼から製造された織メッシュ形状である。このメッシュは、4つのわずかに隆起した接触部138とその角部で接触することにより、プレート122のカソード面と電氣的に接続している。接触部138は導電性リベットの銀メッキヘッドであり、このリベットはプレート122の厚みを完全に貫通しており、それ故、プレートのカソード面の上に形成されたアルミナ層を貫通している。アノード側面126では、対向するリベットヘッド142は銀あるいは銀メッキあるいはニッケルあ

るいはニッケルメッキであり、これらによりニッケルあるいはニッケルメッキの導電性メッシュ144をプレート122のアノード側面に取付ける。図4に示した燃料電池の運転時においては、メッシュ144は燃料電池のアノード面に押し付けられており、これによりそのアノード面との電氣的接触が確保されている。導電経路は、第1の燃料電池のカソード面からメッシュ136へと達し、次いで4つのリベットを介してガスセパレータプレート122を貫通してメッシュ144に達し、そこから第2の燃料電池のアノード面に達するように延在している。この接続経路がガスセパレータプレートの上の一層あるいは多層のアルミナ層の存在とは無関係である、ことが理解されるであろう。

#### 【0038】

リベットが貫通するコネクタプレート122内のリベットと孔との間の環状クリアランスの密封は、プレート122のカソード側面に固着されたリベットヘッド138により行うことができる。さらにあるいはその代わりに、リベットと孔との間のクリアランスを、ガスセパレータプレートの使用温度で粘性のあるガラスで密封することもできる。

#### 【0039】

(実施例)

固体電解質型燃料電池アセンブリのガスセパレータ材料として銅を用いることの可能性に関し、長期間にわたり試験を行い、銅によるニッケルアノードの汚染により燃料電池アセンブリの性能が実質的に低下するか否かを実証した。実施例のみにより得られた結果を図4に示す。

#### 【0040】

実施例において、4つの燃料電池アセンブリから成る1つのスタックは、実施例3を参照して実質的に記載された各燃料電池を用いて作製された。ただ、燃料電池のアノード面の上のニッケルメッシュの2つがそれぞれ銅メッシュで置換えられ、そして銀メッシュが白金メッシュで置換えられた点が相違する。しかし、銀メッシュは白金メッシュの代わりに用いることができる。各燃料電池は、イオン導電体として $Y_2O_3$ ドープの $ZrO_2$ の固体電解質と、 $Ni/ZrO_2$ サーメットから成るアノードと、ストロンチウムをドープしたマンガン酸ランタン (

LSM) とから成るカソードとを含む。

#### 【0041】

隣接する燃料電池間及び2つの端部の燃料電池に隣接する各ガスセパレータは、自己アルミ化耐熱性鋼で形成されており、隣接する1個以上の燃料電池に対向可能に片面又は両面に形成されたガス溝を備えている。白金コネクタを備えた発金メッシュは、各燃料電池のカソードと隣接するガスセパレータとの間に配置される一方、2つの燃料電池のアノードの間にニッケルメッシュが配置され、そして銅メッシュを備えた隣接するガスセパレータは他の2つの燃料電池のアノードと隣接するガスセパレータとの間に配置されており、すべてのメッシュは隣接する電極と電氣的に接触している。

#### 【0042】

燃料電池、ガスセパレータ、そしてメッシュの大きさはそれぞれ50mm×50mmであり、銅メッシュは織メッシュ、ニッケル及び白金メッシュはエキスパンドメッシュである。ステンレス鋼のガスセパレータはすべて、アノード面及びカソード面の両面がアルミナコーティングされている。電流取出部は、図3を参照して記載したようにガスセパレータのスルーホールを通り抜ける、あるいは端部のガスセパレータ又は密封部の下のエンドプレートに溶接された白金ワイヤから成る。燃料電池アセンブリは、燃料ガスと酸素含有ガスの漏れを防止するためにマニホールドされ、900℃、電流3Aで、9.5% $H_2O$ を含有し加湿した水素を含む燃料ガスと、酸素含有ガスとして空気を用いて試験を行った。

#### 【0043】

電圧は一对のセル毎に測定した。ここで、一对のセルとは、銅アノード側の集電体を備えた2つのセルと、ニッケルアノード側の集電体を備えた2つのセルをいう。試験の間、窒素で希釈してすべての流速及びその他のパラメータを同じにするようにして、燃料利用率( $U_f$ )を測定した。燃料利用率は、投入した燃料ガスのうち、どの程度が燃料電池スタックにより電気を作るのに利用されたかを示すものである。スタックの運転中、図4から以下の9つのフェイズが確認できた。

立上りフェイズ：～4.5時間

フェイズ1：4.5～25時間。燃料利用率5.5%の連続運転。  
 フェイズ2：25～260時間。燃料利用率5.7%の連続運転。  
 フェイズ3：260～285時間。加湿により燃料利用率を高める試み。  
 フェイズ4：285～455時間。燃料利用率33%で窒素による希釈。  
 フェイズ5：458～459時間。燃料利用率57及び48%で窒素による希釈。  
 フェイズ6：458.8～477.7時間。燃料利用率38.6%で窒素による希釈。  
 フェイズ7：477.8～963時間。フェイズ2と同じ条件。燃料利用率5.7%で連続運転。  
 フェイズ8：962～1009時間。フェイズ2と同じ条件。熱サイクル実験。  
 フェイズ9：1010～1031時間。フェイズ2と同じ条件。機械的負荷を除去。  
 運転停止フェーズ。

#### 【0044】

図4は、約1000時間にわたり実質的に安定な出力電圧を示している。ここで、銅アノード側の集電体とニッケルアノード側の集電体との間の電圧の差は非常にわずかである。このことは、カソード面の上に耐酸化性コーティングを有する銅を燃料電池スタックのガスセパレータとして用いることができ、これにより、金属の優れた熱伝導性を付与できることを示している。水素を燃料ガスに用いると、他の処理あるいは銅の保護層は不要である。しかし、メタンが燃料ガスであり、かつニッケルがアノード材料である場合、銅のガスセパレータのアノード面の上には保護コーティングが必要である。また、ガスセパレータから銅の蒸気が飛散するのを防止するため他の手段が必要であり、例えば、アルミニウムとの合金化が挙げられる。例えばBe等の合金可能な金属を用いても同様な効果を得ることができる。しかしながら、Alの方がBeより好ましい。なぜなら、Beは高コストで、さらにその酸化物は非常に毒性が高いからである。

#### 【0045】

銅又は銅合金のシートの上の種々の保護コーティングについても試験を行い、

燃料電池アノードに使用されているニッケルジルコニアのサーメット中のニッケルが銅の蒸気により汚染されるのをコーティングにより防止できるかどうかを検討した。

#### 【0046】

第1の試験では、タングステン、銀、そしてニッケルの3層から成る保護層を純銅シートに適用した。第2の試験では、タンタル、銀、そしてニッケルの3層から成る保護層を同様の純銅シートに適用した。各試験における3層それぞれの厚さは、2～3ミクロンである。第3の試験では、同様の純銅シートを厚さ50ミクロンの自己アルミ化耐熱性鋼の箔で包んだ。第4の試験では、シートを空气中で2時間酸化してアルミナ表面層を形成したアルミニウム青銅シートを用いた。

#### 【0047】

次に、これら保護シートをニッケルジルコニアのサーメットの基材の上に対向して載置し、銅又は銅合金シートの保護層とアノード材料との間を物理的に密着させるため荷重を加えた。次に、その構造体を、パージガスに4% $H_2$ 含有窒素を用い、900℃で1週間加熱した。試験終了後、各構造体を冷却し、ニッケルジルコニアのサーメット基材についてニッケルが銅に汚染されているかどうか調べた。しかし、汚染は認められなかった。

#### 【0048】

当業者は、特別に記載したもの以外に、この中に記載した発明については変更例や変形例が可能であることを理解するであろう。本発明の精神及び範囲内に含まれるものであれば、そのような変更例や変形例はすべて本発明に含まれる。また、本発明には、明細書において個別的あるいは集合的に参照あるいは示されたすべての工程、特徴、組成、そして化合物、さらに、上記工程、特徴、組成、そして化合物の2以上のものの組合せが含まれる。

#### 【0049】

この明細書及び以下のクレームを通して、特に説明がなければ、「有する」という用語や、「含む」や「備える」等の変形は、示された要素又は工程あるいは示された要素群又は工程群を含むことを意味するものであり、他の要素又は工程

あるいは他の要素群又は工程群を排除するものではない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 燃料電池アセンブリの模式的な分解斜視図である。

【図 2】 本発明に係る第 1 の実施形態の燃料電池アセンブリの模式的な部分側面分解図である。

【図 3】 本発明に係る第 2 の実施形態の燃料電池アセンブリの分解図である。

【図 4】 約 1030 時間にわたるセルの出力電圧の経過を示すプロットであり、図 3 に記載されたと同様の燃料電池アセンブリについてのものである。



【図1】

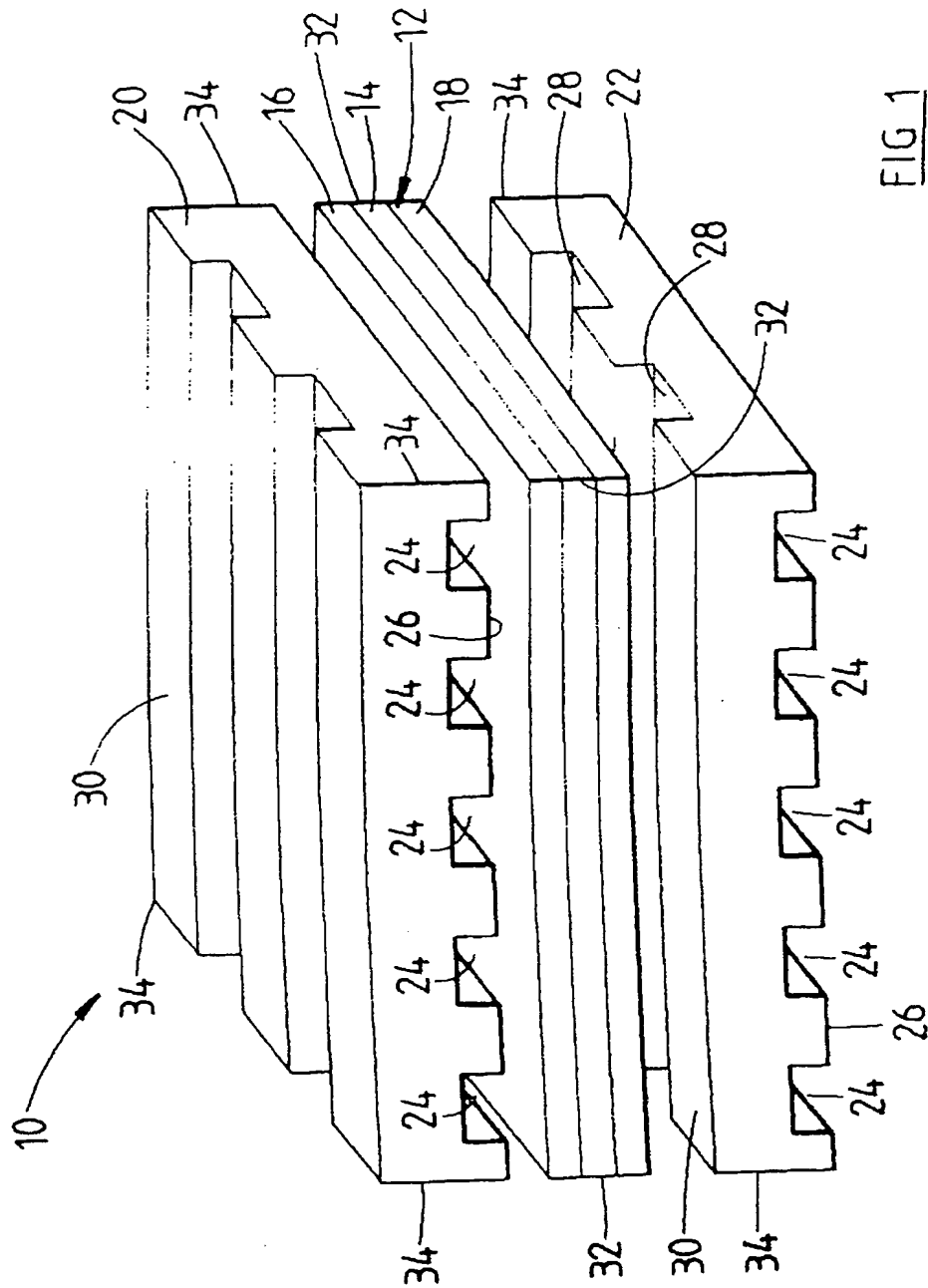


FIG. 1

【図 2】

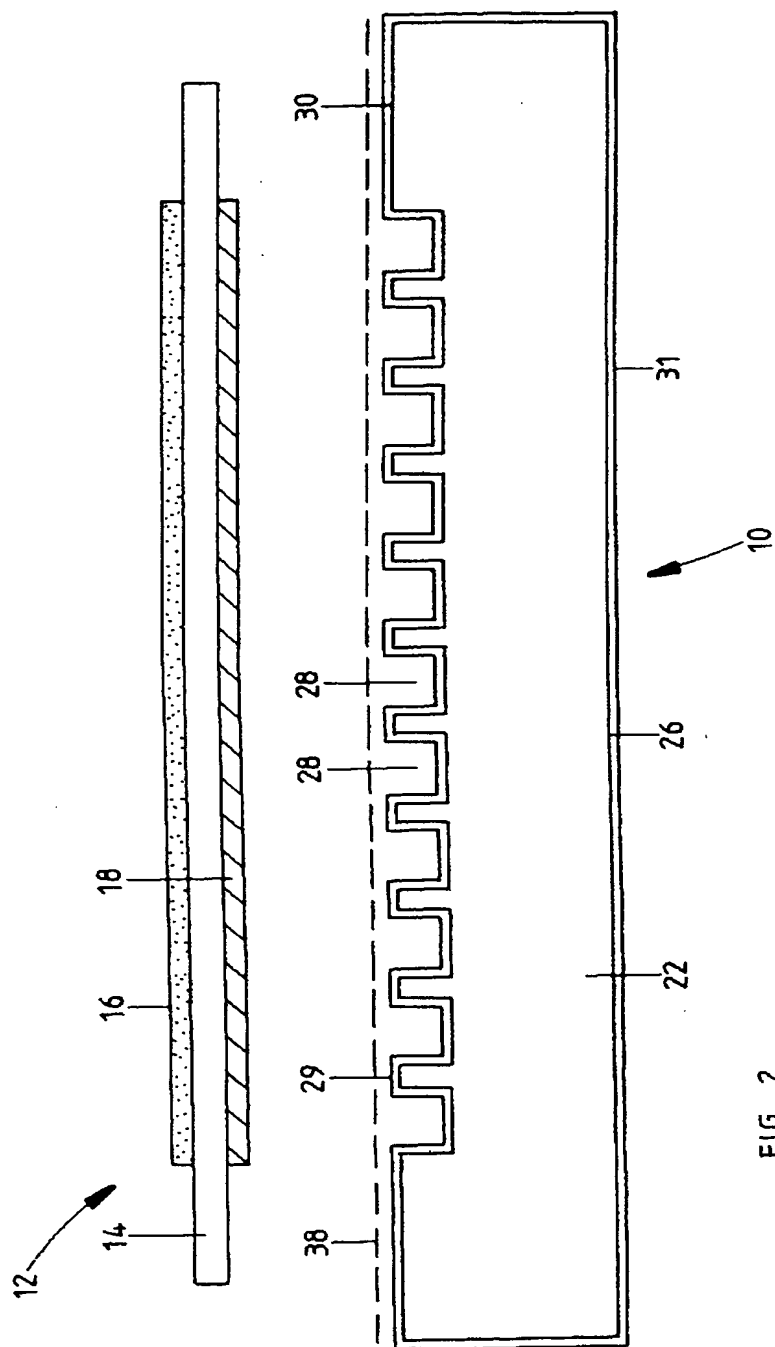
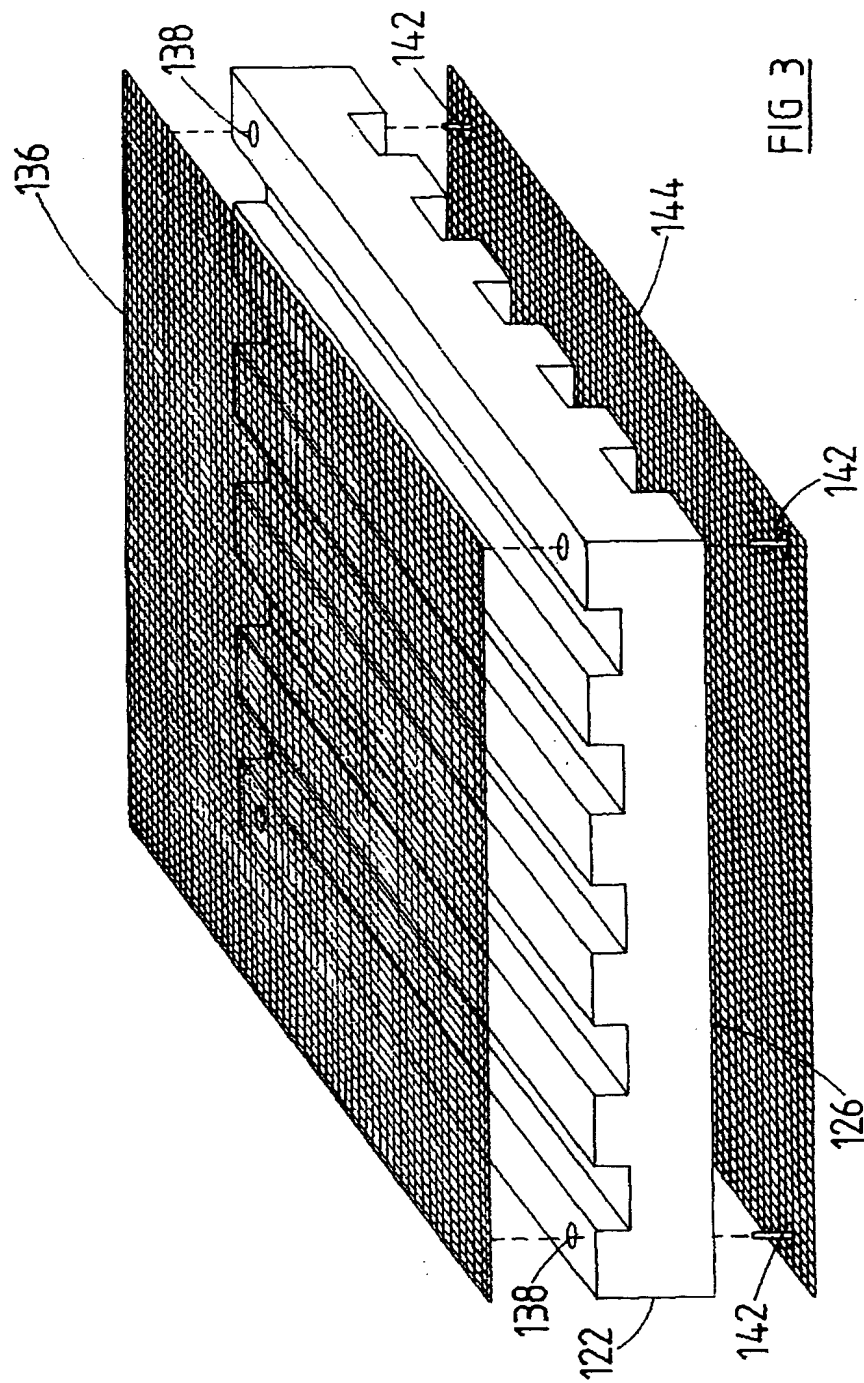


FIG 2

【図3】



【図4】

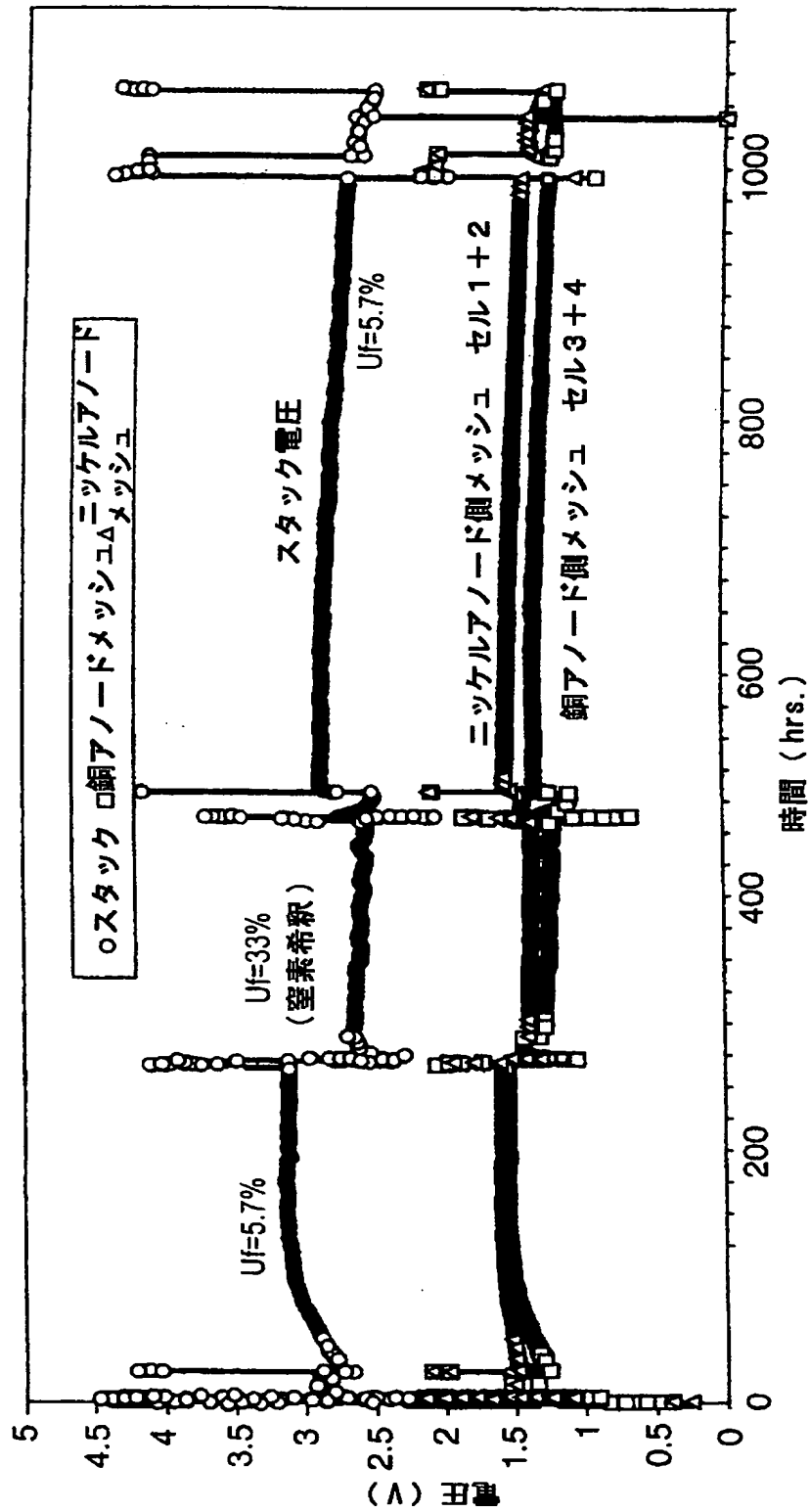


FIG4

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/AU00/00631</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int. Cl. <sup>1</sup> : H01M 8/10, 8/12, 8/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC H01M 8/10, 8/12, 8/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) dwpi: copper or cu or bronze or steel or foil or (separator+ and (coat or layer) and (oxidat+ or resist+))		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/28855 A1 (CERAMIC FUEL CELLS LTD) 19 September 1996	1, 5, 14, 25
P,X	EP 955686 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 10 November 1999	1
X	DE 19523637 A1 (MTU MOTOREN et al.) 4 July 1995	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>18 July 2000</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 JUL 2000</b>
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustrelia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929		Authorized officer  <b>R.P. ALLEN</b> Telephone No.: (02) 6283 2134

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU00/00631

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Derwent Abstract Accession No. 97-369261/34, Class L03, JP 09-157001 A, (ZH SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER) 17 June 1997 & JP 09-157001 A	1
A	Derwent Abstract Accession No. 95-119921/16, Class X16, JP 07-045291 A, (SANYO ELECTRIC COMPANY LIMITED) 14 February 1995	
A	Derwent Abstract Accession No. 98-277658/25, Class L03, JP 10-092446 A, (FUJI DENKI SOGO KENKYUSHO KK) 10 April 1998	
A	CA 2227216 A1 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 6 February 1997	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/AU00/00631

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report			Patent Family Member			
EP	955686	NONE				
DE	19523637	NONE				
CA	2227216	AU 64129/96	EP 840947	US 6074772		
		WO 9704494				
WO	9628855	AU 49315/96	EP 815607	NZ 303092		
		US 5942349				
JP	9157001	NONE				
JP	7045291	NONE				
JP	10092446	NONE				
						END OF ANNEX

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**